



Bio-degradable mineral wool, especially rock wool for thermal and acoustic insulation or soil-less culture substrates, has high alumina and alkali metal oxide contents and can be produced by internal centrifugation

Patent number: NZ504682
Publication date: 2002-10-25
Inventor: BERNARD JEAN-LUC; LAFON FABRICE;
VIGNESOULT SERGE
Applicant: SAINT GOBAIN ISOVER
Classification:
- international: C03C13/00; C03C13/06; C03C13/00; (IPC1-7):
C03C13/06
- european: C03C13/00; C03C13/06
Application number: NZ19990504682 19990916
Priority number(s): FR19980011607 19980917; WO1999FR02205
19990916

Also published as:

 WO0017117 (A1)
 EP1032542 (A1)
 US6284684 (B1)
 FR2783516 (A1)
 CA2310119 (A1)

more >>

[Report a data error here](#)**Abstract of NZ504682**

Mineral wool capable of dissolving in a physiological medium, which mineral wool comprises the constituents below in the following percentages by weight: SiO₂ 39-55%; Al₂O₃ 16-27%, CaO 3-35%, MgO 0-15%, Na₂O 0-15%, K₂O 0-15%, R₂O (Na₂O + K₂O) 10-17%, P₂O₅ 0-3%, Fe₂O₃ 0-15%, B₂O₃ 0-8%, and TiO₂ 0-3%; and in that MgO is between 0 and 5%, especially between 0 and 2%, when R₂O d" 13.0%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C03C 13/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/17117 (43) Date de publication internationale: 30 mars 2000 (30.03.00)
--	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02205

(22) Date de dépôt international: 16 septembre 1999 (16.09.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/11607 17 septembre 1998 (17.09.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ISOVER
SAINT-GOBAIN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue
d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERNARD, Jean-Luc
[FR/FR]; 51, rue André Oudin Giencourt, F-60600 Cler-
mont (FR). LAFON, Fabrice [FR/FR]; 34, rue Hermel,
F-75018 Paris (FR). VIGNESOULT, Serge [FR/FR]; 39,
rue Berthe, F-75018 Paris (FR).(74) Mandataires: RENOUS-CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers
(FR).(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: MINERAL WOOL COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION DE LAINE MINÉRALE

(57) Abstract

The invention concerns a mineral wool composition capable of being dissolved in a physiological medium, and comprising the constituents listed below according to the following weight percentages: SiO₂ 39-55 %, preferably 40-52 %; Al₂O₃ 16-27 %, preferably 16-25 %; CaO 3-35 %, preferably 10-25 %; MgO 0-15 %, preferably 0-10 %; Na₂O 0-15 %, preferably 6-12 %; K₂O 0-15 %, preferably 3-12 %; R₂O (Na₂O + K₂O) 10-17 %, preferably 12-17 %; P₂O₅ 0-3 %, preferably 0-2 %; Fe₂O₃ 0-15 %; B₂O₃ 0-8 %, preferably 0-4 %; TiO₂ 0-3 %; and MgO ranges between 0 and 5 % in particular between 0 and 2 % when R₂O ≤ 13.0 %.

(57) Abrégé

Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, et qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants: SiO₂ 39-55 %, de préférence 40-52 %; Al₂O₃ 16-27 %, de préférence 16-25 %; CaO 3-35 %, de préférence 10-25 %; MgO 0-15 %, de préférence 0-10 %; Na₂O 0-15 %, de préférence 6-12 %; K₂O 0-15 %, de préférence 3-12 %; R₂O (Na₂O + K₂O) 10-17 %, de préférence 12-17 %; P₂O₅ 0-3 %, de préférence 0-2 %; Fe₂O₃ 0-15 %; B₂O₃ 0-8 %, de préférence 0-4 %; TiO₂ 0-3 %; et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 % notamment entre 0 et 2 % lorsque R₂O ≤ 13,0 %.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

COMPOSITION DE LAINE MINERALE

10

La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des
15 substrats de culture hors sol.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de roche, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent une température de liquidus élevée et une grande fluidité à leur température de fibrage, associées à une température de transition vitreuse élevée.

20

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "externes", par exemple du type de ceux utilisant une cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-0 465 310 ou EP-0 439 385.

25

Le procédé de fibrage par centrifugation dit "interne", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices, est par contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition plus riche en oxydes alcalins et à faible
30 température de fibrage plus grande que la laine de roche. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets EP-0 189 354 ou EP-0 519 797.

30

Il a cependant été récemment mis au point des solutions techniques permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de laine de roche, notamment en modifiant la composition du matériau constitutif des
35 centrifugeurs et leurs paramètres de fonctionnement. On pourra pour plus de détails à ce sujet se reporter notamment au brevet WO 93/02977. Cette adaptation s'est révélée particulièrement intéressante au sens qu'elle permet de

combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement. Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue en température élevée.

Deux voies sont donc maintenant possibles pour fibrer de la laine de roche, le choix de l'une ou l'autre dépendant d'un certain nombre de critères, dont le niveau de qualité requis en vue de l'application visée et celui de faisabilité industrielle et économique.

A ces critères, s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

Une solution au problème du choix de composition de laine minérale de type roche et à caractère biosoluble consiste dans l'emploi de taux d'alumine élevé et de taux d'alcalins modérés.

Cette solution conduit notamment à des coûts de matières premières élevées, du fait de l'emploi préféré de bauxite.

La présente invention a pour but d'améliorer la composition chimique des laines minérales de type roche, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable avec une capacité à être fibré notamment et avantageusement par centrifugation interne, tout en conservant la possibilité d'obtenir ces compositions avec des matières premières bon marché.

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO_2	39-55 %, de préférence 40-52 %
Al_2O_3	16-27 %, -- 16-25 %
CaO	3-35 %, -- 10-25 %
MgO	0-15 %, -- 0-10 %
Na_2O	0-15 %, -- 6-12 %

3

	K ₂ O	0-15 %, --	3-12 %
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17 %, --	12-17 %
	P ₂ O ₅	0-3 %, --	0-2 %
	Fe ₂ O ₃	0-15 %, --	
5	B ₂ O ₃	0-8 %, --	0-4 %
	TiO ₂	0-3%,	

et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 % lorsque R₂O ≤ 13,0 %.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la laine minérale comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

10	SiO ₂	39-55 %, de préférence 40-52 %
	Al ₂ O ₃	16-25 %, -- 17-22 %
	CaO	3-35 %, -- 10-25 %
	MgO	0-15 %, -- 0-10 %
15	Na ₂ O	0-15 %, -- 6-12 %
	K ₂ O	0-15 %, -- 6-12 %
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	13,0-17 %,
	P ₂ O ₅	0-3 %, -- 0-2 %
	Fe ₂ O ₃	0-15 %, --
20	B ₂ O ₃	0-8 %, -- 0-4 %
	TiO ₂	0-3%,

Dans la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3 % de composés à considérer comme des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

La sélection d'une telle composition a permis de cumuler toute une série d'avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

On a pu constater en effet que l'association d'un taux d'alumine élevé, compris entre 16 et 27 %, de préférence supérieur à 17 % et/ou de préférence inférieur à 25 %, notamment à 22 %, pour une somme d'éléments formateurs, silice et alumine, comprise entre 57 et 75 %, de préférence supérieur à 60 % et/ou

de préférence inférieur à 72 %, notamment à 70 %, avec une quantité d'alcalins (R_2O : soude et potasse) élevée comprise entre 10 et 17 %, avec MgO compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque $R_2O \leq 13.0$ %, permet d'obtenir des compositions de verre possédant la propriété remarquable d'être fibrables dans un vaste domaine de température et conférant un caractère biosoluble à pH
5 acide aux fibres obtenues. Selon des modes de réalisation de l'invention, le taux d'alcalin est de préférence supérieur à 12 %, notamment à 13,0 % et même 13,3 % et/ou de préférence inférieur à 15 %, notamment inférieur à 14,5 %.

Ce domaine de compositions s'avère particulièrement intéressant car on a
10 pu observer, que contrairement aux opinions reçues, la viscosité du verre fondu ne baisse pas significativement avec l'augmentation du taux d'alcalins. Cet effet remarquable permet d'augmenter l'écart entre la température correspondant à la viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi d'améliorer considérablement les conditions de fibrage et rend notamment
15 possible le fibrage en centrifugation interne d'une nouvelle famille de verres biosolubles.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 0 et 5 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 3 %, notamment inférieur à 2,5 %. Un autre mode de réalisation
20 est obtenu avec des compositions qui possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12 %, notamment entre 5 et 8 %, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laines minérales.

Avantageusement, les compositions suivant l'invention respectent le ratio :
($Na_2O + K_2O$)/ $Al_2O_3 \geq 0,5$, de préférence ($Na_2O + K_2O$)/ $Al_2O_3 \geq 0,6$,
25 notamment ($Na_2O + K_2O$)/ $Al_2O_3 \geq 0,7$ qui apparaît favoriser l'obtention d'une température à la viscosité de fibrage supérieure à la température de liquidus.

Selon une variante de l'invention, les compositions suivant l'invention ont de préférence un taux de chaux compris entre 10 et 25 %, notamment supérieur à 12 %, de préférence supérieur à 15 % et/ou de préférence inférieur à 23 %,
30 notamment inférieur à 20 %, et même inférieur à 17 % associé à un taux de magnésie compris entre 0 et 5 %, avec de préférence moins de 2 % de magnésie, notamment moins de 1 % de magnésie et/ou un taux de magnésie supérieur à 0,3 %, notamment supérieur à 0,5 %.

Selon une autre variante, le taux de magnésie est compris entre 5 et 10 % pour un taux de chaux compris entre 5 et 15 %, et de préférence entre 5 et 10 %.

Ajouter du P_2O_5 , qui est optionnel, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 2 %, peut permettre d'augmenter la biosolubilité à pH neutre. Optionnellement, la composition peut aussi contenir de l'oxyde de bore qui peut permettre d'améliorer les propriétés thermiques de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans la composante radiative et également augmenter la biosolubilité à pH neutre. On peut également inclure du TiO_2 dans la composition, de manière optionnelle, par exemple jusqu'à 3 %. D'autres oxydes tels que BaO, SrO, MnO, Cr_2O_3 , ZrO_2 , peuvent être présents dans la composition, chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

La différence entre la température correspondant à une viscosité de $10^{2.5}$ poises (decipascal.seconde), notée $T_{log\ 2.5}$ et le liquidus de la phase qui cristallise, notée T_{Lq} est de préférence d'au moins $10^\circ C$. Cette différence, $T_{log\ 2.5} - T_{Lq}$ définit le "palier de travail" des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins 20 ou $30^\circ C$, et même à plus de $50^\circ C$, notamment plus de $100^\circ C$.

Les compositions suivant l'invention ont des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à $600^\circ C$. Leur température d'annealing (notée $T_{Annealing}$, connue également sous le nom de "température de recuisson") est notamment supérieure à $600^\circ C$.

Les laines minérales, comme mentionnées plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant notamment à pH acide. Elles présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution, notamment mesurée sur la silice, d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5.

Un autre avantage très important de l'invention a trait à la possibilité d'utiliser des matières premières bon marché pour obtenir la composition de ces verres. Ces compositions peuvent notamment résulter de la fusion de roches, par exemple du type des phonolites, avec un porteur d'alcalinoterreux, par exemple calcaire ou dolomie, complétés si nécessaire par du minerai de fer. On obtient par ce biais un porteur d'alumine à coût modéré.

Ce type de composition, à taux d'alumine et à taux d'alcalins élevés peut être avantageusement fondue dans des fours verriers à flamme ou à énergie électrique.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de cinq exemples.

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou légèrement supérieure à 100 %, il est à comprendre que la différence avec 100 % correspond aux impuretés/composants minoritaires non analysés et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5
SiO ₂	47,7	42,6	44,4	45,2	45,4
Al ₂ O ₃	18,6	18,1	17,3	17,2	18,1
CaO	6,2	22,7	21,7	15,3	13,5
MgO	7,1	0,2	0,4	0,5	0,5
Na ₂ O	8,0	6,3	6,0	6,2	6,5
K ₂ O	5,2	7,4	7,1	7,8	8,1
Fe ₂ O ₃	7,2	2,5	3	6,6	7,3
TOTAL	100	99,8	99,9	98,8	99,4
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	66,3	60,7	61,7	62,4	63,5
Na ₂ O + K ₂ O	13,2	13,7	13,1	14	14,6
(Na ₂ O + K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0,71	0,76	0,76	0,81	0,81
T _{Log 2,5}	1293°C	1239°C	1230°C	1248°C	1280°C
T _{Liq}	1260°C	1200°C	1190°C	1160°C	1160°C
T _{Log 2,5} - T _{Liq}	+ 33°C	+ 39°C	+ 40°C	+88°C	+ 120°C
T _{Annealing}	622°C	658°C		634°C	631°C
vitesse dissolution à pH = 4,5	≥ 30 ng/cm ² par h	≥ 30 ng/cm ² par h	≥ 30 ng/cm ² par h	107 ng/cm ² par h	107 ng/cm ² par h

Tableau 1

Les compositions selon ces exemples ont été fibrées par centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO 93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence $T_{\text{Log } 2,5} - T_{\text{Liq}}$ sont largement positifs. Toutes ont un rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 0,7 pour un taux d'alumine élevé d'environ 17 à 20 %, avec une somme $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ assez élevée et un taux d'alcalins d'au moins 13,0 %.

Des exemples de compositions additionnels, selon l'invention, (référencés Ex. 6 à Ex. 40) se sont avérés intéressants et sont reportés dans le Tableau 2.

Toutes ont un rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 0,5, notamment supérieur à 0,6, voire 0,7.

Leur taux d'alumine est élevé, compris entre 17% et plus de 25%, avec une somme $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ notamment élevée, en particulier supérieure à 60%.

Le taux d'alcalins de ces exemples additionnels est notamment compris entre moins de 11,5% et plus de 14%.

On note que leurs paliers de travail sont largement positifs, notamment supérieurs à 50°C, voire même 100°C, et même supérieurs à 150°C.

Les températures de liquidus sont peu élevées, notamment inférieures ou égales à 1200°C et même 1150°C.

Les températures correspondant à des viscosités de $10^{2,5}$ poises ($T_{\text{Log } 2,5}$) sont compatibles avec l'utilisation d'assiettes de fibrage haute température notamment dans les conditions d'usage décrites dans la demande WO 93/02977.

Les compositions préférées sont notamment celles où $T_{\text{Log } 2,5}$ est inférieur à 1350°C, de préférence inférieur à 1300°C.

On a pu observer que pour les compositions comprenant entre 0 et 5 % de magnésie MgO, notamment avec au moins 0,5 % de MgO et/ou moins de 2 %, voire moins de 1 % de MgO, et entre 10 et 13 % d'alcalins, on obtient des résultats de propriétés physiques, notamment paliers de travail, et de vitesse de dissolution très satisfaisants (cas des exemples : Ex. 18, Ex. 31, Ex. 32, Ex. 33, et Ex. 35 à Ex. 40).

On note que les températures d'annealing sont, notamment, supérieures à 600°C, et même supérieures à 620°C, voire même supérieures à 630°C.

Tableau 2

	EX. 6	EX. 7	EX. 8	EX. 9	EX. 10	EX. 11	EX. 12	EX. 13	EX. 14	EX. 15
SiO ₂	43,9	44,2	43,8	46,1	43,8	47,1	41,9	48,2	43,2	46,3
Al ₂ O ₃	17,6	17,6	17,6	17,4	17,6	15,7	20,9	19,8	22,5	19,3
CaO	15	13,3	14,2	13,2	11,9	9,8	14,5	14	14,3	13,9
MgO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Na ₂ O	6,40	6,3	6,4	6,3	6,4	6,4	6,1	6	6	6
K ₂ O	7,6	7,9	7,9	7,8	8,0	8,0	7,4	7,2	7,1	7,1
Fe ₂ O ₃	8,4	9,8	9,2	8,3	11,3	12,1	8,7	4,2	6,3	6,8
TOTAL	99,4	99,6	99,6	99,6	99,5	99,5	100	99,9	99,9	99,9
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	61,5	61,8	61,4	63,5	61,4	62,8	62,8	68	65,7	65,6
Na ₂ O + K ₂ O	14,2	14,2	14,3	14,1	14,4	14,4	13,5	13,2	13,1	13,1
(Na ₂ O + K ₂ O) / Al ₂ O ₃	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,92	0,65	0,67	0,58	0,66
T _{Log 2,5} (en °C)	1270	1285	1275	1310	1295	1305	1300	1380	1345	1335
T _{Liq} (en °C)	1120	1100	1110	1140	1160	1200	1140	1160	1140	1110
T _{Log 2,5 - T_{Liq}} (en °C)	150	185	165	170	135	105	160	220	205	225
T _{Annealing} (en °C)	618				615	616	635	654	655	645
Vitesse de dissolution à pH = 4,5 (en ng/cm ² par heure)	45	≥ 30	≥ 30	≥ 30	60	≥ 30	≥ 30	≥ 30	≥ 30	≥ 30

Tableau 2 (suite 3)

	EX. 35	EX. 36	EX. 37	EX. 38	EX. 39	EX. 40
SiO ₂	47,7	46,5	48,0	47,1	46	46
Al ₂ O ₃	18,9	19,5	19,2	21	20,5	20,1
CaO	13,6	14,4	13,6	12,6	11,6	14,4
MgO	1,4	1,4	0,7	0,7	0,7	1,1
Na ₂ O	7,4	7,3	7,4	7,2	7,4	7,1
K ₂ O	5	5	5	5	5	5
Fe ₂ O ₃	4,8	4,9	4,9	4,9	7,3	4,9
TOTAL	98,8	99	98,8	98,5	98,5	98,6
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	66,6	66,0	67,2	68,1	66,5	66,1
Na ₂ O + K ₂ O	12,4	12,3	12,4	12,2	12,4	12,1
(Na ₂ O + K ₂ O) / Al ₂ O ₃	0,66	0,63	0,65	0,58	0,6	0,6
T _{Log 2,5} (en °C)	1310	1295	1315	1340	1320	1300
T _{Liq} (en °C)	1140	1150	1120	1110	1120	1140
T _{Log 2,5} - T _{Liq} (en °C)	170	145	195	230	200	160
T _{Annealing} (en °C)	636	636	640	643	633	641
Vitesse de dissolution à pH = 4,5 (en ng/cm ² par heure)	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30

REVENDICATIONS

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO ₂	39-55 %, de préférence 40-52 %	
	Al ₂ O ₃	16-27 %, --	16-25 %
	CaO	3-35 %, --	10-25 %
	MgO	0-15 %, --	0-10 %
10	Na ₂ O	0-15 %, --	6-12 %
	K ₂ O	0-15 %, --	3-12 %
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-17 %, --	12-17 %
	P ₂ O ₅	0-3 %, --	0-2 %
	Fe ₂ O ₃	0-15 %, --	
15	B ₂ O ₃	0-8 %, --	0-4 %
	TiO ₂	0-3%,	

et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque $R_2O \leq 13,0 \%$.

2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO ₂	39-55 %, de préférence 40-52 %	
	Al ₂ O ₃	16-25 %, --	17-22 %
	CaO	3-35 %, --	10-25 %
	MgO	0-15 %, --	0-10 %
25	Na ₂ O	0-15 %, --	6-12 %
	K ₂ O	0-15 %, --	6-12 %
	R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	13,0-17 %, --	
	P ₂ O ₅	0-3 %, --	0-2 %
	Fe ₂ O ₃	0-15 %, --	
30	B ₂ O ₃	0-8 %, --	0-4 %
	TiO ₂	0-3%,	

3. Laine minérale selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le taux d'alcalins (Na₂O + K₂O) est compris entre :

$$13,0 \leq R_2O \leq 15, \text{ notamment } 13,3 \leq R_2O \leq 14,5$$

4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en Fe_2O_3 (fer total) telles que :

5 $0 \leq Fe_2O_3 \leq 5$, de préférence $0 \leq Fe_2O_3 \leq 3$, notamment $0,5 \leq Fe_2O_3 \leq 2,5$

5. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en Fe_2O_3 (fer total) telles que :

$$5 \leq Fe_2O_3 \leq 15, \text{ notamment } 5 \leq Fe_2O_3 \leq 8$$

10 6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle respecte la relation :

$$(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,5$$

7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle respecte la relation :

$$(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,6, \text{ notamment } (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,7$$

15 8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en chaux et magnésie telles que : $10 \leq CaO \leq 25$, notamment $15 \leq CaO \leq 25$

et $0 \leq MgO \leq 5$ avec de préférence $0 \leq MgO \leq 2$, notamment $0 \leq MgO \leq 1$

20 9. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en chaux et magnésie telles que :

$$5 \leq MgO \leq 10 \text{ et } 5 \leq CaO \leq 15$$

avec de préférence $5 \leq CaO \leq 10$

25 10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 4,5.

11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le fibrage d'un verre produit par la fusion de matières premières bon marché, notamment des roches, par exemple phonolite, et un porteur d'alcalinoterreux, par exemple calcaire ou
30 dolomie, complétés si nécessaire par du minerai de fer.

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le verre correspondant peut être fibré par centrifugation interne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 99/02205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 04 238 A (GRUENZWEIG & HARTMANN) 7 August 1997 (1997-08-07) the whole document	1-3,5-12
X	DE 297 09 025 U (GRUENZWEIG & HARTMANN) 28 August 1997 (1997-08-28) page 3, line 9 -page 7, line 31; examples	1-3,5-12
A	WO 98 23547 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;CONCHE MICHEL (FR); LEPONT MARC (FR); DEBOUZI) 4 June 1998 (1998-06-04) page 7, line 23 -page 8, line 12 -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1999

Date of mailing of the international search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bomme1, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 99/02205

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 24, 12 December 1994 (1994-12-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 285294, KAPUTA, ANDRZEJ ET AL: "Compositions for the manufacture of inorganic fibers" XP002124308 abstract -& PL 160 196 B (CENTRALNY OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU IZOLACJI BUDOWLANEJ, PO) 26 February 1993 (1993-02-26) example</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/02205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19604238 A	07-08-1997	AT 179404 T AU 1601997 A CA 2217562 A CZ 9703053 A DE 69700198 D DE 69700198 T WO 9729057 A EP 0819102 A ES 2133011 T HR 970068 A HU 9901622 A NO 974604 A PL 322856 A SI 819102 T SK 134697 A	15-05-1999 28-08-1997 14-08-1997 17-06-1998 02-06-1999 23-09-1999 14-08-1997 21-01-1998 16-08-1999 30-04-1998 28-09-1999 06-10-1997 02-03-1998 31-08-1999 06-05-1998
DE 29709025 U	28-08-1997	AU 1601997 A DE 69700198 D DE 69700198 T EP 0819102 A NO 974604 A SI 819102 T SK 134697 A	28-08-1997 02-06-1999 23-09-1999 21-01-1998 06-10-1997 31-08-1999 06-05-1998
WO 9823547 A	04-06-1998	AU 5227298 A EP 0946441 A	22-06-1998 06-10-1999
PL 160196 B		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. Je internationale No
PCT/FR 99/02205

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C13/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 196 04 238 A (GRUENZWEIG & HARTMANN) 7 août 1997 (1997-08-07) le document en entier	1-3,5-12
X	DE 297 09 025 U (GRUENZWEIG & HARTMANN) 28 août 1997 (1997-08-28) page 3, ligne 9 -page 7, ligne 31; exemples	1-3,5-12
A	WO 98.23547 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;CONCHE MICHEL (FR); LEPONT MARC (FR); DEBOUZI) 4 juin 1998 (1998-06-04) page 7, ligne 23 -page 8, ligne 12 -/-	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiquée en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. internationale No

PCT/FR 99/02205

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 24, 12 décembre 1994 (1994-12-12) Columbus, Ohio, US; abstract no. 285294, KAPUTA, ANDRZEJ ET AL: "Compositions for the manufacture of inorganic fibers" XP002124308 abrégé -& PL 160 196 B (CENTRALNY OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU IZOLACJI BUDOWLANEJ, PO) 26 février 1993 (1993-02-26) -exemple</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. Internationale No

PCT/FR 99/02205

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19604238	A	07-08-1997	AT 179404 T	15-05-1999
			AU 1601997 A	28-08-1997
			CA 2217562 A	14-08-1997
			CZ 9703053 A	17-06-1998
			DE 69700198 D	02-06-1999
			DE 69700198 T	23-09-1999
			WO 9729057 A	14-08-1997
			EP 0819102 A	21-01-1998
			ES 2133011 T	16-08-1999
			HR 970068 A	30-04-1998
			HU 9901622 A	28-09-1999
			NO 974604 A	06-10-1997
			PL 322856 A	02-03-1998
			SI 819102 T	31-08-1999
			SK 134697 A	06-05-1998
DE 29709025	U	28-08-1997	AU 1601997 A	28-08-1997
			DE 69700198 D	02-06-1999
			DE 69700198 T	23-09-1999
			EP 0819102 A	21-01-1998
			NO 974604 A	06-10-1997
			SI 819102 T	31-08-1999
			SK 134697 A	06-05-1998
WO 9823547	A	04-06-1998	AU 5227298 A	22-06-1998
			EP 0946441 A	06-10-1999
PL 160196	B		AUCUN	